

На рис. 3 представлена фазовая диаграмма магнитных и структурных температур фазовых переходов для сплавов Fe-Si от содержания Si. На рисунке представлены температуры фазовых переходов для фаз A2, B2 и D0<sub>3</sub> в приближении PBE, вычисленных в пакете SPRKKR. Выше этих линий устойчивы ферромагнитные состояния фаз. Так же на рисунке представлены температуры Кюри для фаз A2, B2 и D0<sub>3</sub> в приближении VWN и обобщенная линия температур Кюри. Эта линия показывает границу, выше которой на фазовой диаграмме находится парамагнитное состояние, ниже этой линии устойчиво ферромагнитное состояние.

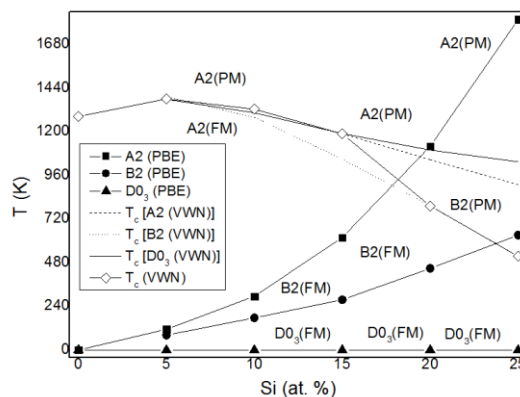


рис. 3. Фазовая диаграмма магнитных и структурных температур фазовых переходов для сплавов Fe-Si от содержания Si.

Список публикаций:

- [1] J. Füzer, P. Kollár, P. Petrovič, I. Tóth, V. Kavečanský, J. Kováč, T. Švec, *Phys. Status Solidi A* 196, 229 (2003).
- [2] O. Kubaschewski, *Iron Binary Phase Diagrams*, Springer, Berlin (1982).
- [3] L.K. Varga, F. Mazaleyrat, J. Kovac, J.M. Greneche, *J. Phys. Condens. Mat.* 14, 1985 (2002).

## Расчет зонной структуры и распределения электронной плотности в AgCuS

**Латыпов Тагир Рамзилович**

*Башикирский государственный университет*

*Давлетшина Алиса Данисовна, к.ф.-м.н.*

*[davletshinaalisa@rambler.ru](mailto:davletshinaalisa@rambler.ru)*

Халькогениды меди и серебра  $Me_{2-\delta}X$  ( $Me = Cu, Ag$ ;  $X = S, Se, Te$ ) проявляют высокую ионную проводимость наряду с преимущественной электронной проводимостью. Большое разнообразие физических и физико-химических свойств, возможность управления этими свойствами путем контролируемого изменения состава  $\delta$ , простота кристаллической структуры делают эти системы модельными при исследовании свойств широкого класса систем со смешанной ионно-электронной проводимостью. Ионная проводимость в исследуемых соединениях осуществляется катионами и достигает величин  $1-5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , что сравнимо с проводимостью в растворах жидких электролитов. По электронным свойствам халькогениды меди и серебра ведут себя как полупроводники. Данные свойства обуславливают использование материалов на основе халькогенидов меди и серебра в качестве рабочих элементов различных полупроводниковых устройств (термогенераторы, катодные материалы и т.д.).

К настоящему времени явление возникновения суперионного состояния объясняется с точки зрения особенностей строения кристаллической структуры, дефектной структуры, разупорядоченности и т.д. В ряде работ возникновение высокоподвижного состояния катионов связывается с особенностями строения зонной структуры. Отсутствие системного подхода при рассмотрении высокой подвижности катионов с точки зрения электронной структуры и особенностей химической связи, делает актуальными исследования в данной области.

Исследование зонной структуры, распределения электронной плотности в халькогенидах меди и серебра и их твердых растворах представляет интерес в связи с применением их в качестве электродных материалов в электрохимических ячейках и рабочих элементов в термогенераторах.

Расчет зонной структуры и распределения электронной плотности в твердом растворе AgCuS был выполнен в рамках теории функционала электронной плотности методом псевдопотенциала в базе плоских волн, реализованный в программном пакете Quantum Espresso[1].

При расчете были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы для серебра и меди, для халькогена – псевдопотенциалы сохраняющие норму, которые сгенерированы данной программой [2]. Энергия обрезки

плоских волн имела величину 85-100 Ry. При расчетах учитывались d-, s-электроны для катионов и s-, p-электроны для анионов. Использовался автоматический выбор точек обратной решетки (k—точек) при помощи метода Монкхорста-Пака [3] на сетке 8x8x8.

Рассмотрим полученные результаты расчетов зонной структура и распределения электронной плотности в AgCuS. Проанализируем зонную структуру AgCuS (рис. 1а). Согласно парциальной и полной плотности состояний энергетический уровень, соответствующий -14 эВ образован s-зоной халькогена с незначительным вкладом s-,d-уровней металла обоих типов. В интервале от -7,7 эВ до уровня Ферми расположены гибридные p-состояния серы и s- и d-состояния серебра и меди. Анализ плотности электронных состояний показывает, что в интервале от -7,7 эВ до -5,7 эВ преобладает вклад d-состояний Ag, а в интервале от -5,7 эВ до уровня Ферми – d-состояний Cu. Дно зоны проводимости образуется из s-состояний катионов и s-, p-состояний аниона.

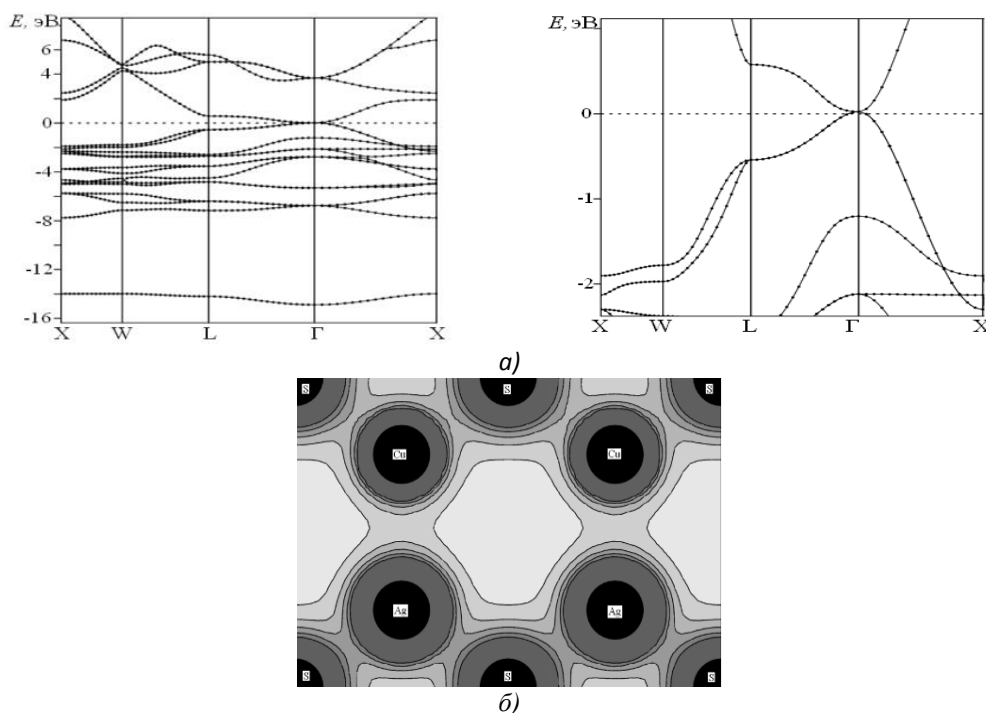


рис. 1. Зонные структуры (а) и распределения электронной плотности (б) в AgCuS

Дно зоны проводимости для всех соединений образуется из s-состояний катионов и p-состояний аниона.

Для получения детальной информации о гибридизации энергетических уровней катиона и аниона, а также о характере химической связи необходимо рассмотреть распределение электронной плотности. На рис. 1б представлено распределение электронной плотности в плоскости (110) AgCuS.

Электронная плотность характеризуется наличием общих контуров электронных оболочек, что подтверждает существование гибридизации электронных состояний катиона и аниона. Расчеты, проведенные в работе [4] показывают, что химическая связь в AgCuS, AgCuSe и AgCuTe имеет преимущественно ковалентный характер. При этом между атомами в направлении Ag-X наблюдается большее перекрытие электронных оболочек, чем в направлении Cu-X. Изменение состава по катионной подрешетке Cu-Ag приводит к увеличению перекрытия электронных оболочек между катионами одного типа и к уменьшению перекрытия электронных оболочек катиона и аниона.

Согласно проведенным расчетам зонной структуры и распределения электронной плотности зависимость энергии электронов от волнового вектора для твердого раствора AgCuS характеризуется гибридизацией p-уровней халькогена и d-уровней металла. Распределения электронной плотности показывают преимущественно ковалентный характер химической связи в AgCuS.

Список публикаций:

- [1] Quantum-ESPRESSO [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.quantum-espresso.org>.
- [2] PseudopotentialsDatabase [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.pwscf.org>.
- [3] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [4] Г.Р. Акманова, Р.А. Якишибаев, А.Д. Давлетишина, Н.Н. Биккулова, Неорганические материалы 56, 3 (2020).